

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

≡ 5882552  
2 765 383

②① N° d' nregistrement national : 97 12020

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : G 21 C 3/62, G 21 C 19/48, C 01 G 43/025, C 04 B 35/  
64, 35/51

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26.09.97.

③① Priorité : 27.06.97 KR 09728268.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 31.12.98 Bulletin 98/53.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : KOREA ATOMIC ENERGY  
RESEARCH INSTITUTE — KR et KOREA ELECTRIC  
POWER CORPORATION — KR.

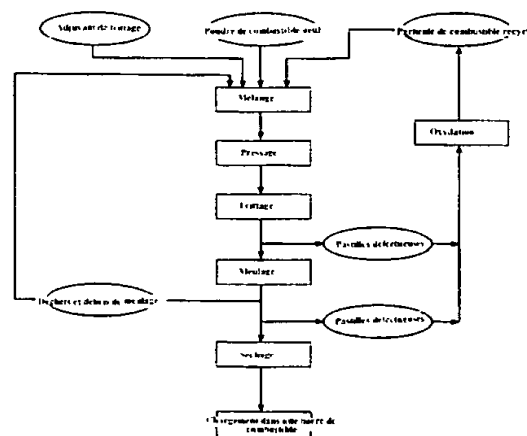
⑦② Inventeur(s) : SONG KUN WOO, KIM KEON SIK,  
KIM JONG HUN et JUNG YOUN HO.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HIRSCH.

⑤④ METHODE DE RECYCLAGE DE DECHETS DE COMBUSTIBLE DANS LA FABRICATION DE PASTILLES DE  
COMBUSTIBLE NUCLEAIRE.

⑤⑦ Procédé dans lequel on recycle des déchets de combustible à base de  $UO_2$  seul ou de  $UO_2$  contenant de l'oxyde de titane, de gadolinium ou d'erbium pour la fabrication de pastilles de combustible nucléaire. Les déchets nucléaires consistant en pastilles de combustible défectueuses sont broyés par oxydation en particules de combustibles de  $U_3O_8$  seul ou de  $U_3O_8$  contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium, et additionnées d'un adjuvant de frittage contenant un élément choisi dans le groupe consistant en aluminium, magnésium, niobium, titane, vanadium, chrome, lithium, silicium, étain et leurs mélanges à raison de 0,02% à environ 2% en poids à la poudre de frittage qui consiste en lesdites particules de combustible recyclé et de la poudre de combustible fraîche constituée de  $UO_2$  seul ou de  $UO_2$  en mélange avec  $PuO_2$ ,  $Gd_2O_3$  ou  $Er_2O_3$ . Ensuite, on mélange uniformément la poudre à friter dans laquelle la quantité de particules de combustible recyclé est comprise entre environ 10% et environ 100% en poids, puis on soumet à un frittage à une température de l'ordre de 1500°C à 1800°C sous une atmosphère réductrice pour obtenir de nouvelles pastilles de combustible.



FR 2 765 383 - A1



**METHODE DE RECYCLAGE DE DECHETS DE COMBUSTIBLE DANS  
LA FABRICATION DE PASTILLES DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE**

**ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION**

5    **1. Domaine de l'invention**

La présente invention se rapporte au recyclage de pastilles de combustible défectueuses à base de  $\text{UO}_2$  ou de  $\text{UO}_2$  contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium en vue de fabriquer des pastilles de combustible fraîches. Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à un procédé pour réduire en petites particules des pastilles de combustible défectueuses par oxydation pour former des particules de combustible à base de  $\text{U}_3\text{O}_8$  ou de  $\text{U}_3\text{O}_8$  contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium, addition d'un adjuvant de frittage à la poudre de frittage formée desdites particules de combustible recyclé et de poudre de combustible frais de  $\text{UO}_2$  seul ou de  $\text{UO}_2$  en mélange avec  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , le mélange de la poudre de frittage uniformément, la compression de la poudre de frittage en pastilles crues et le frittage des pastilles crues sous atmosphère réductrice pour obtenir des nouvelles pastilles de combustible.

**2. Description de l'art antérieur**

La méthode habituelle utilisée pour fabriquer des pastilles de combustible à base de  $\text{UO}_2$  ou de  $\text{UO}_2$  contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium consiste en les opérations suivantes : malaxage ou homogénéisation de poudre de combustible frais, compression à froid de la poudre en pastilles crues, frittage des pastilles crues sous atmosphère réductrice à une température d'au moins  $1500^\circ\text{C}$  pour obtenir une densité d'environ 95% de la TD (la densité théorique est de  $10,96 \text{ g/cm}^3$ ), puis broyage des pastilles frittées à un diamètre particulaire fixé par les normes.

Les pastilles de combustible nucléaire utilisées dans les réacteurs nucléaires doivent respecter des spécifications strictes pour permettre un fonctionnement efficace et économique des réacteurs.

30    Au cours du frittage, certaines pastilles comportent des fissures ou des déformations en forme de "verre de montre" présentant un diamètre central trop petit pour en permettre l'emploi et il se produisent aussi des boues au cours du broyage. En outre, le lot correspondant peut être parfois constitué de pastilles défectueuses si l'échantillon représentant un lot ne remplit pas les spécifications du combustible.

35    Comme les pastilles de combustible défectueuses et les boues de broyage sont coûteuses et radioactives, il n'est pas question de les éliminer. Dans des opérations normales de fabrication, les résidus de combustible de l'usine doivent être recyclés pour la fabrication de nouvelles pastilles de combustible.

La méthode utilisée généralement pour le recyclage des résidus de combustible à base de  $\text{UO}_2$  est connue. On réduit en petites particules les pastilles de  $\text{UO}_2$  défectueuses en particules à base de  $\text{U}_3\text{O}_8$  par oxydation à une température comprise entre  $400^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  pendant 2 à 4 heures sous circulation d'air. Les particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé et les boues de broyage sont mélangées avec de la poudre de  $\text{UO}_2$  fraîche, puis la poudre ainsi mélangée est comprimée et frittée pour obtenir des nouvelles pastilles de combustible à base de  $\text{UO}_2$ . Cependant, les particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé et les boues de broyage sont beaucoup moins faciles à fritter que la poudre de  $\text{UO}_2$  fraîche et, en particulier, les particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  posent des problèmes plus compliqués car la réduction de  $\text{U}_3\text{O}_8$  en  $\text{UO}_2$  provoque la formation de pores dans la pastille de combustible au cours du frittage sous atmosphère réductrice. Il est bien connu que la densité frittée des pastilles de combustible diminue avec les teneurs en particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  et de boues de broyage, de sorte que les quantités de particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  et de boues de broyage recyclées qu'on peut mélanger directement avec de la poudre de  $\text{UO}_2$  fraîche sont limitées à environ 7% à environ 3% en poids respectivement, pour éviter une chute de densité excessive.

Si on doit recycler une quantité importante de pastilles de  $\text{UO}_2$  défectueuses, l'art antérieur décrit ci-dessus ne correspond pas à une méthode efficace car la quantité de particules à base de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé qui peuvent être directement mélangées avec de la poudre de  $\text{UO}_2$  fraîche est restreinte, ce qui veut dire que le recyclage des pastilles défectueuses prendra un temps considérable. En outre, le restant des pastilles défectueuses doit être stocké pendant une période extrêmement longue si on doit fabriquer de nouvelles pastilles de combustible dont l'enrichissement en  $\text{U}^{235}$  est différent de celui des produits à recycler fabriqués auparavant avant que la totalité des pastilles de  $\text{UO}_2$  défectueuse n'aient été recyclées. Récemment, la quantité de particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  à ajouter à la poudre de  $\text{UO}_2$  fraîche a été amenée à être beaucoup plus restreinte car la densité du combustible est réglée à une valeur plus élevée selon les spécifications du combustible.

Le problème que constitue la quantité de déchets de combustible qu'on peut recycler directement est commun à la fabrication non seulement de combustibles de  $\text{UO}_2$ , mais aussi des combustibles à base de  $\text{UO}_2$  contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium. Lorsqu'un combustible à base de  $\text{UO}_2$  contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium est fabriqué, ce problème est encore plus aggravé, car ces combustibles sont moins frittables que le combustible à base de  $\text{UO}_2$ . Ainsi, la quantité de déchets combustibles pouvant être recyclés directement sera beaucoup plus faible.

Afin de pallier les inconvénients ci-dessus, l'art antérieur décrit le traitement de déchets nucléaires totalement en une poudre frittale convenant à la fabrication de nouvelles pastilles de combustible. Dans les brevets US-3 578 419, US-3 294 493, US-3 140 151, US-3 343 926 et dans la demande de brevet européen 84 129, on décrit des méthodes de traitement de déchets de combustibles par oxydation et réduction en lit fluidisé: on oxyde les déchets de combustible consistant en pastilles défectueuses et en boue de broyage en particules de  $U_3O_8$ , que l'on réduit ensuite en particules de  $UO_2$ , et ensuite on oxyde les particules de  $UO_2$  ainsi obtenues et les réduit jusqu'à 5 fois. Les dimensions particulières diminuent grâce au cycle répétitif d'oxydation-réduction et on peut ainsi obtenir une poudre de  $UO_2$  frittale en au moins un cycle d'oxydation-réduction. Des lits fluidisés et des variables de traitement spécifique, telles que température d'oxydation et réduction et/ou composition du gaz sont indiquées. Cependant, les inconvénients de l'art antérieur résident en ce qu'il faut disposer en outre d'un lit fluidisé et que les traitements de poudre sont difficiles à maîtriser. La vitesse d'oxydation de la poudre de  $UO_2$  est beaucoup plus rapide que celle des pastilles de  $UO_2$  défectueuses, de sorte que la chaleur de réaction résultante est susceptible d'élever la température de la poudre au dessus de  $800^{\circ}C$ . La poudre ainsi obtenue présente d'une manière inattendue une surface spécifique très faible et donc est non frittale.

## 20 RESUME DE L'INVENTION

En résumé, la présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'art antérieur. La présente invention a principalement pour objet un procédé de recyclage total de déchets de combustible pour la fabrication de nouvelles pastilles de combustible en utilisant un adjuvant de frittage.

25 En gardant les buts et autres objets ci-dessus à l'esprit, la présente invention se rapporte à un procédé de recyclage de pastilles de combustible défectueuses constituées de  $UO_2$  seul ou de  $UO_2$  contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium, en réduisant les pastilles défectueuses en particules de combustible à base de  $U_3O_8$  seul ou de  $U_3O_8$  contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium, par oxydation à une température comprise entre environ  $300^{\circ}C$  et environ  $800^{\circ}C$  dans un gaz oxydant, en ajoutant un adjuvant de frittage à la poudre de frittage qui consiste en les particules de combustible recyclé et en poudre de combustible frais de  $UO_2$  seul ou de  $UO_2$  en mélange avec  $PuO_2$ ,  $Gd_2O_3$  ou  $Er_2O_3$ , par mélange uniforme de la poudre frittale, compression à froid de la  
30 poudre frittale en pastilles crues et frittage sous une atmosphère réductrice à une température comprise entre  $1500^{\circ}C$  et  $1800^{\circ}C$  pendant 1 à 20 heures.

35 Le procédé de la présente invention est caractérisé en ce que l'adjuvant de frittage est un oxyde ou un composé contenant un élément choisi dans le groupe

consistant en Nb, Ti, Li, Al, Mg, V, Sn, Cr, Si et leurs mélanges, et en ce que la quantité d'adjuvant de frittage, exprimée dans ces éléments, est comprise entre environ 0,02% et environ 2% en poids par rapport à la poudre de frittage.

Le procédé de la présente invention est caractérisé en outre en ce que la  
5 quantité de particules de combustible recyclé pouvant être directement mélangées avec la poudre de combustible fraîche n'est pas limitée, et est comprise entre environ 10% et environ 100% en poids par rapport à la poudre de frittage.

L'avantage de la présente invention réside en ce qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des lits fluidisés ni des traitements de poudre du même genre. Un autre  
10 avantage réside en ce que le recyclage des déchets de combustible est facilement incorporé dans la ligne de production principale des pastilles de combustible, car le rapport de mélange des particules de combustible recyclé à la poudre de combustible fraîche peut être fixé d'une manière souple entre environ 10% et environ 100% en poids.

#### 15 DESCRIPTION SOMMAIRE DES DESSINS

Les détails de l'invention apparaîtront mieux en se reportant à la figure 1 où un schéma de principe décrit les opérations de fabrication de pastilles de combustible nucléaire comprenant le recyclage de déchets de combustible.

#### DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

20 Il est bien connu que les adjuvants de frittage, par exemple  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{TiO}_2$ , augmentent notablement la taille de grain et la plasticité des pastilles de combustible à base de  $\text{UO}_2$  lorsqu'on les mélange avec de la poudre de  $\text{UO}_2$ , qu'on les comprime et qu'on les fritte. Les adjuvants de frittage présentent un effet négligeable sur la densification des pastilles de  $\text{UO}_2$  crues. Dans l'article intitulé " $\text{UO}_2$  fuel pellet  
25 microstructure modification through impurity additions" de K.C. Radford et J.M. Pope, dans "Journal of Nuclear Materials", 116 (1983) pages 305-313, on signale que des pastilles crues de  $\text{UO}_2$  renfermant  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{V}_2\text{O}_5$  à raison de 0,05% à 0,5% en poids se densifient plus rapidement à une température de 1300°C à 1500°C que des pastilles de  $\text{UO}_2$ , mais que la densité finale obtenue à environ  
30 1700°C est légèrement inférieure à celle de pastilles crues de  $\text{UO}_2$ , ce qui suggère que les effets des adjuvants de frittage sur la densification des pastilles crues de  $\text{UO}_2$  est négligeable. Une tentative pour augmenter la densité des pastilles de  $\text{UO}_2$  à l'aide d'adjuvant de frittage ne s'est pas pratiquement pas révélée avantageuse car la poudre de  $\text{UO}_2$  fraîche est par essence si frittageable qu'elle conduit à une pastille de  
35 combustible d'une densité de 95% de TD.

On n'a pas utilisé jusqu'à présent des adjuvants de frittage pour recycler les déchets de combustible. La demanderesse a découvert qu'un adjuvant de frittage augmente énormément la densité frittée des pastilles crues consistant en poudre de

UO<sub>2</sub> fraîche et de particules de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> recyclé, dont la densification est primitivement beaucoup plus basse. L'invention selon nos travaux constitue un procédé de recyclage de déchets de combustible dans la fabrication de pastilles de combustible fraîches.

- 5 Les pastilles de combustible nucléaires de UO<sub>2</sub> seul ou de UO<sub>2</sub> contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium, s'obtiennent généralement par les opérations de fabrication décrites figure 1. Comme on l'a indiqué au chapitre "arrière-plan de l'invention", les opérations de frittage et de broyage donnent naissance à une quantité considérable de déchets de combustible consistant en
- 10 pastilles de combustible défectueuses et en débris de broyage. Ainsi, si des pastilles crues s'avèrent défectueuses après l'opération de compression, elles doivent néanmoins être frittées pour donner des pastilles de combustible défectueuses qui sont appropriées pour le recyclage. On réduit les pastilles de combustibles défectueuses en particules de combustible par oxydation dans un four, puis on ajoute
- 15 un adjuvant de frittage au cours de l'opération de mélange à la poudre de frittage formée des particules de combustible recyclé, de la poudre de combustible fraîche et de débris de broyage. La poudre frittée contenant les particules de combustible recyclées à raison de 10% à environ 100% en poids est soumise aux opérations de fabrication normales des pastilles de combustible : malaxage, compression, frittage et broyage. Les pastilles frittées ainsi obtenues sont chargées dans un tube enveloppe et enfermées.
- 20

- La description détaillée de la méthode de recyclage des déchets de combustible consistant en pastilles défectueuses et en débris de broyage est la suivante : on traite thermiquement des pastilles défectueuses de combustible à base de UO<sub>2</sub> seul ou de
- 25 UO<sub>2</sub> contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium dans des nacelles, dans un four, à une température comprise entre environ 300°C et environ 800°C sous un gaz oxydant, choisi dans le groupe consistant en air, oxygène, mélange d'air et de gaz inerte et mélange d'oxygène et de gaz inerte, jusqu'à ce que les pastilles de combustible défectueuses soient réduites en particules de combustible
- 30 à base de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> seul ou de U<sub>3</sub>O<sub>3</sub> contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium. La vitesse d'oxydation est naturellement basse aux basses températures et elle augmente lentement aux températures élevées du fait de la formation d'une couche dense et protectrice. Il est préférable d'oxyder les pastilles défectueuses dans un courant d'air à une température comprise entre environ 350°C et environ 700°C,
- 35 conditions dans lesquelles la taille des particules de combustible recyclé devient d'autant plus petite que la température d'oxydation est plus basse. On réduit facilement les pastilles de combustible défectueuses en particules de combustibles grâce au traitement ci-dessus car il se produit des contraintes importantes au cours de

l'oxydation du fait que le volume du réseau de  $U_3O_8$  est plus important de 30% environ que celui de  $UO_2$ . Les particules combustibles recyclées présentent une dimension particulière comprise entre environ  $3\text{ }\mu\text{m}$  et environ  $100\text{ }\mu\text{m}$  et une surface spécifique comprise entre environ  $0,1\text{ m}^2/\text{g}$  et environ  $1,0\text{ m}^2/\text{g}$ . On peut  
5 soumettre les particules de combustible recyclées à un tamisage pour éliminer les agglomérats de grande dimension.

Par rapport aux pastilles de  $UO_2$  défectueuses, les pastilles défectueuses constituées non seulement de  $UO_2$  mais aussi d'un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium s'oxydent lentement et leurs particules de combustible recyclé  
10 deviennent grossières. On doit régler la température et la durée de l'oxydation correctement en fonction de la nature des déchets.

On soumet éventuellement les particules de combustible recyclé à un retraitement; on réduit les particules combustibles recyclées à un état d'oxydation inférieur et/ou on oxyde l'oxyde obtenu et on le réduit au moins une fois encore ou bien on le  
15 soumet à un broyage mécanique. Cependant, ces traitements complémentaires ne sont pas nécessaires dans la mise en oeuvre normale de la présente invention.

Les particules de combustible recyclé et la poudre de combustible fraîche constituées de  $UO_2$  seul ou de  $UO_2$  en mélange avec  $PuO_2$ ,  $Gd_2O_3$  ou  $Er_2O_3$  constituent la poudre de frittage, dans laquelle la quantité de particules de combustible recyclé est comprise entre environ 10% et environ 100% en poids. On peut  
20 ajouter des débris de broyage à la poudre de frittage.

Un adjuvant de frittage consistant en un oxyde et un composé contenant un élément choisi dans le groupe consistant en Nb, Ti, Li, V, Mg, Al, Sn, Si, Cr et leurs mélanges est ajouté à raison d'environ 0,02% à environ 2% en poids, exprimé en  
25 éléments, à la poudre de frittage. Ensuite, on malaxe la poudre de frittage uniformément. Dans le cas d'un combustible renfermant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium, on peut éventuellement soumettre la poudre de frittage à un broyage pour améliorer sa frittabilité.

La poudre de frittage ainsi obtenue est ensuite comprimée et frittée de la même manière qu'une poudre de combustible normale. On soumet la poudre de frittage à  
30 une compression à froid dans un moule sous une pression d'environ 2 tonnes/cm<sup>2</sup> à environ 5 tonnes/cm<sup>2</sup> pour obtenir des pastilles crues ayant une densité de l'ordre de 40% à 65% de la TD (densité théorique). Si la poudre n'est pas assez fluide pour être comprimée directement, on la soumet à une précompression sous une pression moins  
35 élevée, en cylindres qu'on réduit en granulés présentant une bonne fluidité. On chauffe les pastilles crues à une température comprise entre environ 1500°C et environ 1800°C et on les maintient pendant environ 1 heure à environ 20 heures sous atmosphère de gaz de frittage.

L'atmosphère du gaz de frittage peut être réductrice pour obtenir un combustible stoechiométrique. on la choisit donc dans le groupe consistant en hydrogène, mélange de gaz d'hydrogène et de gaz inerte tels que argon et azote, mélange gazeux de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone et mélange gazeux d'hydrogène et de dioxyde de carbone. En outre, l'atmosphère de gaz de frittage renferme une petite quantité de vapeur d'eau pour réguler le potentiel de l'oxygène de l'atmosphère de frittage. Si on fritte du  $\text{UO}_2$  renfermant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium, l'atmosphère gazeuse de frittage est généralement humidifiée pour augmenter la taille de grain des pastilles frittées.

Les pastilles frittées ainsi obtenues présentent une densité comprise entre environ 94% de TD et environ 97% de TD et donc, remplissent les normes des combustibles. En outre, elles ont une taille de grain supérieure à environ  $20\text{ }\mu\text{m}$ , de sorte que les produits de fission restent mieux piégés dans les pastilles de combustible. L'augmentation de la densité est inférieure à 1% de TD après un essai de refrittage effectué à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 24 heures dans l'hydrogène; les pastilles frittées sont donc thermiquement stables.

Si l'on n'ajoute pas d'adjuvant de frittage à la poudre de frittage formé de poudre de combustible fraîche et de particules de combustible recyclées, la densité de la masse frittée décroît linéairement avec la teneur en particules de combustible recyclé, qui ne peut dépasser 10% en poids environ à cause de la chute de densité.

On règle l'atmosphère de frittage en fonction de l'adjuvant de frittage. On a constaté que le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ajouté en tant qu'adjuvant de frittage ne se dissout pas complètement dans la matrice de  $\text{UO}_2$  au cours du frittage sous hydrogène sec et, par conséquent, n'améliore pas la densification des pastilles crues. Pour que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se dissolve, l'hydrogène gazeux doit renfermer une petite quantité de vapeur d'eau correspondant à un point de rosée d'environ  $20^\circ\text{C}$ . Si on ajoute  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MgO}$  en tant qu'adjuvant de frittage, le potentiel d'oxygène de l'atmosphère de frittage est maintenu supérieure pour le dissoudre, ce qu'on peut contrôler grâce au mélange dont la composition renferme entre environ 5% et environ 40% de dioxyde de carbone en volume, le reste étant de l'hydrogène.

#### DESCRIPTION DES MODES DE REALISATION PREFERES

Les exemples suivants illustrent la méthode préférée de recyclage de pastilles de combustible à base de  $\text{UO}_2$  défectueuses en utilisant un adjuvant de frittage. Bien entendu, ces exemples ne peuvent pas être considérés comme limitant en aucune manière la portée de la présente invention qui est définie par les revendications en annexe.



On place environ 150 g de pastilles de  $\text{UO}_2$  défectueuses dans une nacelle, qu'on chauffe à  $400^\circ\text{C}$  dans un four de laboratoire sous un courant d'air pendant 4 heures. La température mesurée par le thermocouple fixé à la nacelle montre que la température passe à  $450^\circ\text{C}$  en raison de l'oxydation exothermique de  $\text{UO}_2$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$ . On réduit les pastilles défectueuses en particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , qu'on fait passer ensuite sur un tamis d'ouverture de mailles de 0,074 mm (200 mesh) pour éliminer les agglomérats de grande dimension. La dimension particulaire moyenne des particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé est de l'ordre de  $8\text{ }\mu\text{m}$  et la surface spécifique moyenne est de  $0,6\text{ m}^2/\text{g}$ . Une micrographie par microscopie électronique à balayage des particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé montre que les pastilles défectueuses ont été broyées par fissuration intergranulaire.

On utilise une poudre de  $\text{UO}_2$  obtenue par la voie AUC (Ammonium Uranyl Carbonate). La poudre de  $\text{UO}_2$  a une dimension particulaire moyenne d'environ 20  $\mu\text{m}$  et les particules consistent essentiellement en de nombreux cristallites primaires d'une dimension inférieure à environ 0.1  $\mu\text{m}$ . Cette poudre présente une forme sphérique et elle coule suffisamment bien pour pouvoir être comprimée directement en pastilles crues sans granulation préalable.

On prépare les poudres de départ en mélangeant de la poudre de  $\text{UO}_2$  avec des particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  dans un appareil "Turbula" pendant 1 heure, avec des quantités de particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé de 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 60%, 80% et 100% en poids. On soumet ces poudres initiales à une compression et à un frittage pour obtenir des pastilles témoins.

En outre, on ajoute de la poudre de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  à raison de 0,3% et 0,5% en poids  
25 aux poudres initiales (8 compositions respectivement) et on les mélange de nouveau.

On comprime directement les poudres sous une pression de 3 tonnes/cm<sup>2</sup> dans un moule dont les parois sont enduites de stéarate de zinc en guise de lubrifiant. et les pastilles crues ainsi obtenues présentent un bon état mécanique. On chauffe les pastilles crues au four à 1680°C à une vitesse de 5°C/minute sous activation d'hydrogène, on les laisse ainsi pendant 4 heures et on les refroidit.

On a constaté que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ne se dissout pas complètement dans la matrice de  $\text{UO}_2$  au cours du frittage sous atmosphère d'hydrogène gazeux sec. il est donc préférable d'utiliser un hydrogène qui ait un point de rosée d'environ  $20^\circ\text{C}$ . On détermine la densité des pastilles frittées par la méthode d'Archimède (immersion dans de l'eau).

Dans le tableau I. on a consigné les densités crues et frittées de l'exemple 1. Dans le cas des pastilles témoins, la densité frittée décroît linéairement avec la quantité de particules de  $U_3O_8$  recyclées dans la poudre initiale, de sorte que les

pastilles de  $\text{UO}_2$  obtenues à partir des produits initiaux qui contiennent les particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  à raison de plus de 10% en poids ont des densités plus basses que la limite de densité (94% de TD) imposées aux spécifications relatives aux combustibles.

- Dans le cas de l'addition de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  à raison de 0,3% et 0,5% en poids, les
- 5 pastilles de combustible obtenues à partir des poudres initiales qui contiennent les particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé à raison de plus de 10% en poids présentent des densités supérieures à 94% de TD ( $10,30 \text{ g/cm}^3$ ). Les pastilles de combustible renfermant 0,3% en poids de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ont une taille de grain comprise entre  $25 \mu\text{m}$  et  $30 \mu\text{m}$  (extrapolation linéaire), et celles contenant environ 0,5% en poids de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ont une
- 10 taille de grain comprise entre  $40 \mu\text{m}$  et  $45 \mu\text{m}$ .

Un essai de frittage complémentaire effectué à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 24 heures dans l'hydrogène montre que l'augmentation de densité est comprise entre 0,6% de TD et 0,9% de TD, ce qui montre que les pastilles frittées sont thermiquement stables.

Tableau I

- 15 Densités frittées de pastilles de  $\text{UO}_2$  et de pastilles de  $\text{UO}_2$  dopé à  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtenues à partir d'une poudre initiale consistant en AUC- $\text{UO}_2$  et en  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé

Teneur en $\text{U}_3\text{O}_8$ recyclé dans la poudre initiale (% en poids)	Densité des pastilles crues ( $\text{g/cm}^3$ )	Densité frittée des pastilles témoins ( $\text{g/cm}^3$ )	Densité frittée des pastilles de $\text{UO}_2$ dopées par 0,3% en poids de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ( $\text{g/cm}^3$ )	Densité frittée des pastilles de $\text{UO}_2$ dopées par 0,5% en poids de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ( $\text{g/cm}^3$ )
0% en poids	5,79	10,53	10,60	10,71
10% en poids	5,79	10,31	10,52	10,65
20% en poids	5,79	10,06	10,45	10,61
30% en poids	5,75	9,85	10,49	10,64
40% en poids	5,73	9,46	10,49	10,64
60% en poids	5,70	8,94	10,33	10,59
80% en poids	5,66	8,45	10,35	10,59
100% en poids	5,59	break	10,32	10,64

## EXEMPLE II

- 20 On opère comme dans l'exemple I, sauf qu'on utilise  $\text{TiO}_2$  à raison de 0,1% et 0,2% en poids, au lieu de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Les densités frittées pour l'exemple II figurent

dans le tableau II, où on constate que les pastilles de  $\text{UO}_2$  dopé à  $\text{TiO}_2$  obtenues à partir de poudres initiales contenant des particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé à raison de plus de 10% en poids ont des densités supérieures à 94% de TD.

Tableau II

5 Densité frittée de pastilles de  $\text{UO}_2$  et de pastilles de  $\text{UO}_2$  dopé à  $\text{TiO}_2$  obtenues à partir d'une poudre initiale consistant en AUC- $\text{UC}_2$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclés

Teneur en $\text{U}_3\text{O}_8$ recyclé dans la poudre initiale (% en poids)	Densité des pastilles crues ( $\text{g/cm}^3$ )	Densité frittée des pastilles témoins ( $\text{g/cm}^3$ )	Densité frittée des pastilles de $\text{UO}_2$ dopées par 0,1% en poids de $\text{TiO}_2$ ( $\text{g/cm}^3$ )	Densité frittée des pastilles de $\text{UO}_2$ dopées par 0,2% en poids de $\text{TiO}_2$ ( $\text{g/cm}^3$ )
0% en poids	5,79	10,53	10,72	10,75
10% en poids	5,79	10,31	10,62	10,66
20% en poids	5,79	10,06	10,54	10,60
30% en poids	5,75	9,85	10,36	10,42
40% en poids	5,73	9,46	10,31	10,38
60% en poids	5,70	8,94	10,32	10,34
80% en poids	5,66	8,45	10,30	10,34
100% en poids	5,59	break	10,32	10,37

Les tailles de grains de ces pastilles sont comprises entre 30  $\mu\text{m}$  et 60  $\mu\text{m}$  (extrapolation linéaire), et elles diminuent avec la teneur en particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé dans la poudre initiale. Un essai de frittage supplémentaire effectué à 1700°C pendant 24 heures dans l'hydrogène montre que l'augmentation de densité est comprise entre 0,6% de TD et 0,9% de TD, ce qui indique que les pastilles frittées sont thermiquement stables.

Si on ajoute une quantité de  $\text{TiO}_2$  excessive, la seconde phase, qui semble être une phase liquide à la température de frittage, se forme considérablement au joint de grain. La formation massive de cette phase est nuisible aux performances du combustible dans le réacteur, car le transport de matière est susceptible d'être accéléré par l'intermédiaire de cette phase.

### EXEMPLE III

20 On opère comme dans l'exemple I, sauf qu'on ajoute du  $\text{Li}_2\text{O}$  à raison de 0,1% et 0,2% en poids, à la place de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Les densités frittées pour l'exemple III sont

données dans le tableau III où les densités frittées des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées par sont supérieures à celles des pastilles de  $\text{UO}_2$  non dopé.  $\text{Li}_2\text{O}$  présente l'avantage de se vaporiser au cours du frittage et donc de subsister dans les pastilles frittées en quantités beaucoup plus faibles qu'on ne les a initialement ajoutées.

- 5 Les pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées par  $\text{Li}_2\text{O}$  présentent des tailles de grain supérieures à 100  $\mu\text{m}$ .

Tableau III

Densités frittées de pastilles de  $\text{UO}_2$  et de pastilles de  $\text{UO}_2$  dopé à  $\text{Li}_2\text{O}$  obtenues à partir d'une poudre initiale consistant en AUC- $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclés

10

Teneur en $\text{U}_3\text{O}_8$ recyclé dans la poudre initiale (% en poids)	Densité des pastilles crues ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densité frittée des pastilles de $\text{UO}_2$ non dopé ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densité frittée des pastilles de $\text{UO}_2$ dopées par 0,1% en poids de $\text{Li}_2\text{O}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densité frittée des pastilles de $\text{UO}_2$ dopées par 0,2% en poids de $\text{Li}_2\text{O}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
0% en poids	5,79	10,53	10,47	10,31
10% en poids	5,79	10,31	10,43	10,33
20% en poids	5,79	10,06	10,26	10,25

#### EXEMPLE IV

- Cet exemple se rapporte au cas où on utilise de la poudre de  $\text{UO}_2$  obtenue par la voie ADU (diuranate d'ammonium). Cette poudre de ADU- $\text{UO}_2$  diffère de la  
 15 poudre de AUC- $\text{UO}_2$  en ce que sa dimension particulaire moyenne est d'environ 2  $\mu\text{m}$  et qu'elle est beaucoup plus agglomérée. La poudre de ADU- $\text{UO}_2$  ne peut pas être directement comprimée en raison de son manque de fluidité, de sorte qu'elle exige une granulation avant la compression en pastilles crues.

- On prépare les particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de la même manière que dans l'exemple I.  
 20 On prépare les poudres initiales en mélangeant la poudre de  $\text{UO}_2$  fraîche avec les particules de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé dans un appareil dit "Turbula", pendant 1 heure, avec des quantités de  $\text{U}_3\text{O}_8$  recyclé de 0% et 40% en poids. Ces poudres initiales sont précomprimées, comprimées et frittées en pastilles témoins.

- En outre, on ajoute de la poudre de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  à raison de 0,3% et de la poudre de  
 25  $\text{TiO}_2$  à raison de 0,1% en poids aux poudres initiales (deux compositions) respectivement, et on les remélange.

Les mélanges de poudres sont précomprimés sous une pression de 1 tonne/ $\text{cm}^2$  en cylindres, sont ensuite broyés à une dimension de tamis de 35 mesh, puis tamisés. On mélange les granulés ainsi obtenus avec du stéarate de zinc à raison de 0,2% en

poids, et on les comprime en pastilles crues dans un moule sous une pression de 3 tonnes/cm<sup>2</sup>.

On chauffe ensuite les pastilles crues dans un four de frittage à 1680°C à une vitesse de 5°C par minute sous une circulation d'hydrogène et on les laisse 4 heures avant de les refroidir. Les méthodes de frittage dans le cas de l'addition de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de l'addition de TiO<sub>2</sub> sont identiques à celles de l'exemple I et de l'exemple II, respectivement.

Dans le tableau IV, on a consigné les densités crues et frittées de l'exemple IV. Dans le cas des pastilles témoins, la densité frittée décroît notablement du fait de la présence de particules de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> recyclé dans la poudre initiale. Lorsqu'on ajoute du TiO<sub>2</sub> et du Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à raison de 0,1% et 0,3% en poids respectivement, les pastilles de combustible obtenues à partir de la poudre initiale contenant les particules de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> à raison de 40% en poids ont des densités supérieures à 94% de TD.

Si la densité frittée est supérieure à la limite fixée par les spécifications du combustible, on ajoute en complément un produit formant des pores pour abaisser la densité, ce qui est une pratique courante lors du frittage de la poudre de UO<sub>2</sub> obtenue par la voie ADU.

L'essai de frittage complémentaire effectué à 1700°C pendant 24 heures dans l'hydrogène montre que l'augmentation de densité est inférieure à 1% de TD.

Tableau IV

Densités frittées de pastilles de UO<sub>2</sub> et de pastilles de UO<sub>2</sub> dopé à Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et TiO<sub>2</sub> obtenues à partir d'une poudre initiale consistant en ADU-UO<sub>2</sub> et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> recyclés

Teneur en U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> recyclé dans la poudre initiale (% en poids)	Densité des pastilles crues (g/cm <sup>3</sup> )	Densité frittée des pastilles de UO <sub>2</sub> non dopé (g/cm <sup>3</sup> )	Densité frittée des pastilles de UO <sub>2</sub> dopées par 0,3% en poids de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Densité frittée des pastilles de UO <sub>2</sub> dopées par 0,1% en poids de TiO <sub>2</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
0% en poids	5,54	10,70	10,84	10,80
40% en poids	5,73	10,03	10,73	10,57

Selon une forme d'exécution du procédé selon la présente invention, l'adjuvant de frittage est un oxyde de niobium en une quantité comprise entre environ 0,1% et environ 1% par rapport à ladite poudre de frittage.

Selon une autre forme d'exécution du procédé de l'invention, l'adjuvant de frittage est un oxyde de titane dont la quantité est comprise entre 0,05% et environ 1% en poids par rapport à la dite poudre de frittage.

## REVENDICATIONS

- 1.- Un procédé de recyclage de pastilles de combustible défectueuses de  $\text{UO}_2$  ou de  $\text{UO}_2$  contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium pour la fabrication de pastilles de combustible fraîches, comprenant :
- 5 (a) la réduction desdites pastilles de combustible défectueuses en particules de combustible à base de  $\text{U}_3\text{O}_8$  seul ou de  $\text{U}_3\text{O}_8$  contenant un oxyde de plutonium, de gadolinium ou d'erbium, par oxydation à une température comprise entre environ  $300^\circ\text{C}$  et environ  $800^\circ\text{C}$  dans un gaz oxydant;
- 10 (b) addition d'un adjuvant de frittage qui est un oxyde ou un composé contenant un élément choisi dans le groupe consistant en aluminium, magnésium, niobium, titane, vanadium, chrome, lithium, silicium, étain et leurs mélanges, à la poudre de frittage formée de ladite particule de combustible et ladite poudre de combustible frais de  $\text{UO}_2$  seul ou de  $\text{UO}_2$  en mélange avec  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ou
- 15  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ;
- (c) mélange uniforme de ladite poudre de frittage;
- (d) compression de ladite poudre de frittage en pastilles crues d'environ 40% à environ 65% de la densité théorique;
- 20 (e) frittage desdites pastilles crues à une température comprise entre environ  $1500^\circ\text{C}$  et environ  $1800^\circ\text{C}$  pendant environ 1 heure à environ 20 heures sous une atmosphère réductrice pour obtenir des pastilles de combustible fraîches.
- 2.- Un procédé selon la revendication 1, dans lequel lesdites particules de combustible sont éventuellement réduites à un état d'oxydation inférieur et l'oxyde
- 25 résultant est de nouveau oxydé et réduit au moins une fois.
- 3.- Un procédé selon la revendication 1, dans lequel lesdites particules de combustible sont éventuellement broyées.
- 30 4.- Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite poudre de frittage a une teneur en lesdites particules de combustible comprise entre environ 10% et environ 100% en poids, le reste étant constitué de poudre de combustible fraîche.
- 35 5.- Un procédé selon la revendication 4, dans lequel ladite poudre de frittage présente un constituant supplémentaire provenant de résidus de broyage.

- 6.- Un procédé selon la revendication 1, dans lequel la quantité d'adjuvant de frittage, exprimée sur la base des éléments, est comprise entre environ 0,02% et environ 2% en poids par rapport à ladite poudre de frittage.
- 5      7.- Un procédé selon la revendication 6, dans lequel ledit adjuvant de frittage est un oxyde de niobium en une quantité comprise entre environ 0,1% et environ 1% par rapport à ladite poudre de frittage.
- 10      8.- Un procédé selon la revendication 6, dans lequel ledit adjuvant de frittage est un oxyde de titane dont la quantité est comprise entre environ 0,05% et environ 1% en poids par rapport à ladite poudre de frittage.
- 15      9.- Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite atmosphère réductrice est choisie dans le groupe consistant en hydrogène, mélange d'hydrogène et de gaz inerte, mélange d'hydrogène et de dioxyde de carbone, mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, et leurs mélanges.
- 10.- Un procédé selon la revendication 9, dans lequel ladite atmosphère réductrice contient en tant que constituant complémentaire de la vapeur d'eau.

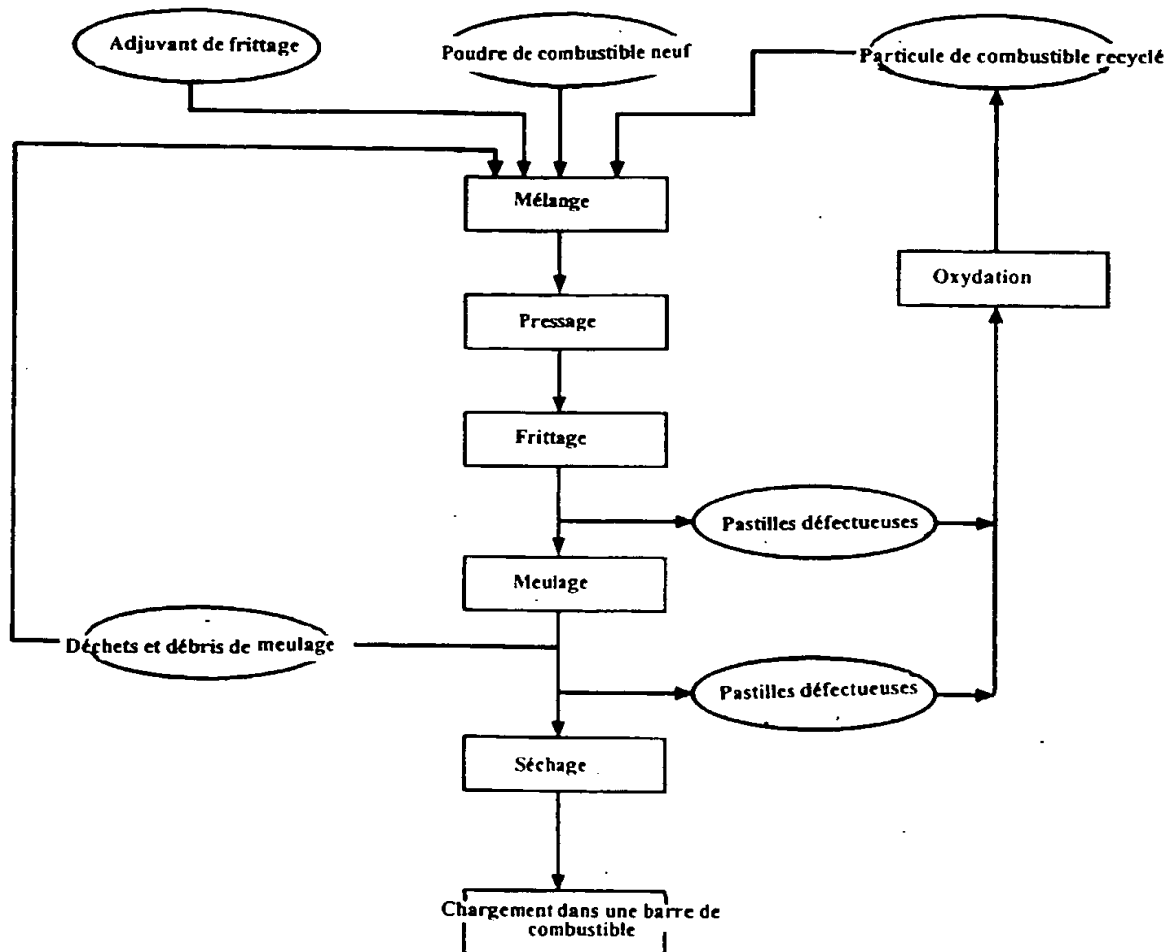


Fig. 1